

学習の理解を容易にする結晶構造モデル教材の開発

イオン結晶、共有結合の結晶

(理科教育講座化学) 和田敬行, 大橋淳史

Using Latex Balls and Acrylic Resin Plates To Investigate the Stacking Arrangement and Packing Efficiency of Ionic Crystals and Diamond crystal

Takayuki WADA and Atsushi OHASHI

(平成 27 年 6 月 26 日受理)

A high-school third-year general chemistry laboratory experiment introducing two ionic crystals and crystal structure of covalent bond (diamond) is presented. Latex balls and acrylic resin plates are employed to make each atomic arrangement. The volume of the vacant space in each cell is measured by weighing water poured into the unit cell model and the packing efficiency of the unit is obtained from the volume of vacant space. The observed values are compared with the theoretical calculations. These models will easily understand the number of the neighboring atoms for any atom (coordination number) in each cell.

キーワード：イオン結晶(Ionic crystal)、共有結合の結晶(crystal structure of covalent bond)、モデル教材(model material)、化学教育(chemical education)

1. はじめに

私たちが物質に触れるとき、その状態は、固体、液体、気体のいずれかであり、この物質の三態については小学校第 4 学年「空気と水の性質」¹⁾から繰り返し学習する内容である。中でも固体は、液体や気体のように容易に変形することがなく、「物質」という形態を理解しやすい状態と言える。固体が変形の少ない実態を保つ理由は、固体は粒子がもっとも密に詰まっているためであることを中学校第 1 学年「身のまわりの性質」²⁾を通して学習し、その粒子が原子や分子であることを中学校第 2 学年「化学変化と原子・分

子」で学習する。固体の構造の詳細に関しては、高等学校化学基礎³⁾第 1 編「物質の構成」の第 3 章「化学結合」の単元から物質の性質を原子間の結合として捉え、結合した原子の総体として、金属結晶、イオン結晶、共有結合の結晶のそれぞれの構造と性質について学習する。同内容は、さらに化学⁴⁾第 1 編「物質の状態と平衡」の第 4 章「固体の構造」で、よりくわしく学習することになる。つまり、物質の構造を理解する基礎として、固体の構造、つまり結晶構造と性質の関連性は重要な位置付けにあり、大学受験でも頻出の領域である。しかしながら、予備調査によって、とく

に結晶構造は生徒の理解度が低い傾向にあることが明らかとなった。理解度が低い理由として、受験問題を解くためには結晶構造を数学的に解説した内容を覚えればよいという誤解が挙げられる。問題を解くことが重要になるため、結晶構造では、本質的理解は重視されず、数学的知識教授の亜種としての学習法が用いられる傾向にある。そのため、生徒は解法を覚えているが、結晶構造の意味を理解していない。そこで、結晶構造でも特に出題が多く、理解度が低い金属結晶構造について、生徒自らが手を動かして理解を深める、低コストで生徒自身が製作可能なモデル教材の開発と実践を行った⁵⁾。

本研究では、既報で成功した金属結晶構造モデル製作の手法、低コストで生徒の自作可能な手法を用いて、イオン結晶と共有結合の結晶について開発を行い、結晶構造について全体的に学習するためのモデル製作を行った。

2. イオン結晶のモデル製作について

イオン結晶は、正に帯電した陽イオンと負に帯電した陰イオンとの静電的引力によってつくられる結晶構造である。陽イオンと陰イオン、2種類のイオンは多くの場合、その半径が異なっており、その半径比によって、塩化セシウム(CsCl)型、塩化ナトリウム(NaCl)型、閃亜鉛鉱(ZnS)型イオン結晶の3種類に分類される。

この内、閃亜鉛鉱型は後述のダイヤモンドと同様の構造をしていること、閃亜鉛鉱型は高等学校ではあまりくわしく学習しないことから、塩化セシウム型と塩化ナトリウム型の開発を行った。

金属結晶モデルでは原子モデルの素材として従来発泡スチロール球を用いるモデル製作が行われてきた。しかしながら、発泡スチロール球には脆い、着色が必要であるという課題があった。そこで、金属結晶モデルの開発⁵⁾において、新たなモデル素材としてスーパーボールを導入した。素材としてスーパーボールを利用する利点は、以下の5点である。

- (1)多種類の直径が市販されている
- (2)赤青黄緑白黒など原子に用いられる色で着色されている

- (3)頑丈である
- (4)安価である
- (5)成形が難しくない

金属結晶構造では、学習内容と受験で出題される範囲から、以下の3点を学ぶことができ、低コストで生徒にも自作できる教材を製作した。

- (a)単位格子中の原子数
- (b)配位数：ひとつの原子に配位する原子の数
- (c)空間充填率：単位格子中に原子が占める割合

イオン結晶では、この内(c)空間充填率については考慮しなくて良いため、製作する教材では(a)、(b)の理解を向上させることを目的とした。

3. 塩化セシウム型イオン結晶モデルの製作

塩化セシウム型イオン結晶は、中心にイオン半径が大きなセシウムイオンがあり、その八隅に塩化物イオンが配置した結晶構造をとる。

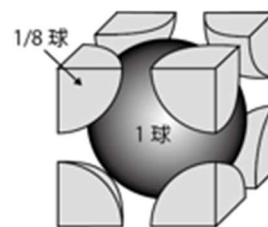


図1 塩化セシウム型イオン結晶

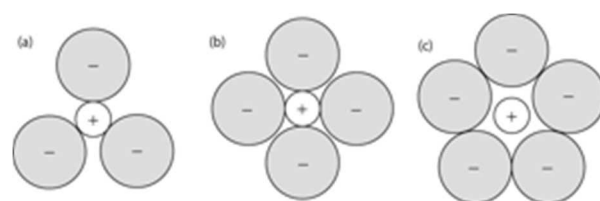


図2 極限半径比の概念図

塩化セシウム型イオン結晶は、中心にある陽イオンと8配位している陰イオンが互いに静電的引力で引き合っているので安定な構造をとる(図2b)。一方で、陽イオン同士および陰イオン同士には静電的反発が働いている。つまり、陽イオン同士、陰イオン同士が近づきすぎると、構造の安定性は失われ、結晶構造をとることはできない(図2c)。また、引き合っている

イオン同士に隙間が大きい場合も結晶構造を取ること
はできない(図 2a)。そのため、塩化セシウム型イ
オン結晶が安定に存在するためには、陽イオンと陰イ
オンのイオン半径比はある範囲に収まっている必要があ
る(表 1)。

表 1. イオン結晶の極限半径比

CsCl 型	NaCl 型	ZnS 型
$\frac{r}{R} > 0.73$	$0.73 > \frac{r}{R} > 0.414$	$\frac{r}{R} < 0.414$
CsCl 0.93	NaCl 0.52	ZnS 0.40

このように、ある構造が安定なイオン半径比の割合
を、極限半径比とよぶ。陰イオンのイオン半径を R、
陽イオンのイオン半径 r としたときの 3 つのイオン半
径比の極限半径比(r/R)を表 1 に示す。表 1 より、塩
化セシウム型イオン結晶モデルを製作するためには、
イオンの素材となるスーパーボールの半径比が 0.73
以上でなければならない。そこで、用いるスーパー
ボールの半径について検討を行った。従来の発泡スチロ
ール球との比較より、球の直径が 40 mm 以下である
ときは、スーパーボールの方が安価であることがわか
っている(表 2)。

表 2. 球 1 個の価格比較(平成 27 年 5 月 25 日現在)

発泡スチロール球(A) (株式会社ナリカ)		スーパーボール(B) (有限会社産経ゴム)		比較 (B/A)
20 mm	20 円	22 mm	6 円	30%
25 mm	28 円	27 mm	10 円	36%
30 mm	32 円	32 mm	18 円	56%
40 mm	45 円	38 mm	28 円	62%

そこで、直径 38 mm のスーパーボールを塩化物イ
オンのモデルとした。塩化セシウム型イオン結晶の極
限半径比は 0.73 であり、塩化セシウムのイオン半径
比は 0.93 である。

$$r = R \times 0.93 = 38 \text{ mm} \times 0.93 \approx 35 \text{ mm}$$

この値を用いて、以下の式で計算を行い、計算値に
近く、極限半径比を満たす直径 32 mm のスーパーを
塩化物イオンとして用いた。また、表 2 の数値は販
売時に記載されている製造するときの型の直径であ
り、実際のスーパーボールの直径はこの数値より小さ
いため、モデル製作ではその点を勘案する必要があ
る。(表 3)。

表 3. スーパーボールの直径の比較

製品表示直径	実測直径
22 mm	20.2 mm
27 mm	25.7 mm
32 mm	30.8 mm
38 mm	35.8 mm

塩化セシウム型イオン結晶は、単位格子中に 1/8 球
の塩化物イオンが 8 個、球のセシウムイオンが 1 個
配位している(図 1)。そこで、イオン半径から単位格
子の辺の長さを計算によって求めた(図 4)。

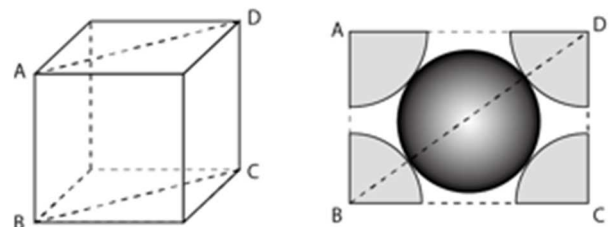


図 4 塩化セシウム型イオン結晶の単位格子とイオン
半径の関係

図 4 左の立方体から、右のように ABCD 平面を切
り出すとセシウムイオンと塩化物イオンの半径からピ
タゴラスの定理を用いて、単位格子 1 辺の長さ(A)を
求めることができる。

$$BD = \sqrt{\{(BC)^2 + (CD)^2\}} = \sqrt{\{(\sqrt{2}A)^2 + A^2\}} = \sqrt{3} \times A$$

ここで、BD はセシウムイオンの直径と塩化物イ
オンの直径を足し合わせた値である。そこで、その値を
入れて計算すると、製作する単位格子 1 辺の長さを
決定できる。

$$A(\text{mm}) = \frac{35.8(\text{mm}) + 30.8(\text{mm})}{\sqrt{3}} \approx 38(\text{mm})$$

以上の計算から製作する単位格子の内寸は1辺38mmと決定した(40mm四方の板を4枚、38mm四方の板を1枚)。単位格子の素材としては2mm厚の亚克力板(さくら樹脂)を用い、切断にはPカッター、接着にはアクリサンデーを用いた。本モデルの製作コストは、亚克力板とスーパーボール2個を合わせて、73円/個であった(材料費のみ)。完成したモデルを図5に示す。

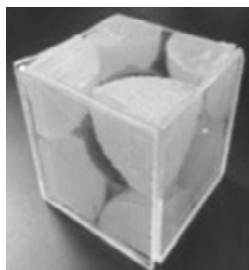


図5 塩化セシウム型イオン結晶モデル

4. 塩化ナトリウム型イオン結晶モデルの製作

塩化セシウム型イオン結晶は、中心にセシウムイオン、八隅に塩化物イオンであったが、極限半径比が $0.73 > r/R > 0.414$ になった塩化ナトリウム型イオン結晶モデルでは、ナトリウムイオンと塩化物イオンが隣り合った構造をとる。

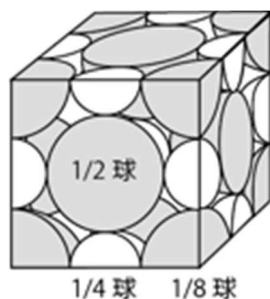


図6 塩化ナトリウム型イオン結晶

図6の灰色が塩化物イオン、白色がナトリウムイオンである。単位格子中のナトリウムイオンは1/4球が12個と1球が1個で計4個であり、塩化物イオン

は1/8球が8個と1/2球が6個で計4個である。そこで、極限半径比に基づいたスーパーボールを検討した。

塩化物イオンに製品表示直径38mm(実測直径35.8mm)のスーパーボールを用いると、ナトリウムイオン(Na^+)に用いるスーパーボールの直径は以下の計算で求めることができる。

$$35.8(\text{mm}) \times 0.73 > \text{Na}^+ > 35.8(\text{mm}) \times 0.414$$

$$26.1(\text{mm}) > \text{Na}^+ > 14.8(\text{mm})$$

表3より、ナトリウムイオンとして用いるスーパーボールは製品表示直径22mmとした。

次に、塩化セシウム型イオン結晶モデルの場合と同様に単位格子を亚克力板で製作した。ナトリウムイオンの製品表示直径22mm、塩化物イオンの製品表示直径38mmから、単位格子1辺の長さを求めた(図7)。

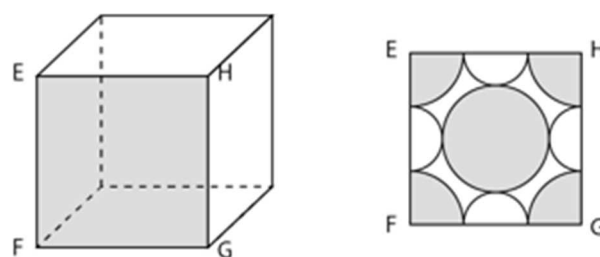


図7 塩化ナトリウム型イオン結晶の単位格子とイオン半径の関係

図7の立方体のEFGH平面を切り出すと、ナトリウムイオンと塩化物イオンのイオン半径から、単位格子1辺の長さ(B)は、ナトリウムイオンの直径と塩化物イオンの直径を足し合わせた値である。

$$B(\text{mm}) = 20.2(\text{mm}) + 35.8(\text{mm}) = 56.0(\text{mm})$$

以上の計算から単位更新の内寸を1辺56mmに決定した(58mm四方の板を4枚、56mm四方の板を2枚)。ナトリウム型イオン結晶モデルでは、原子数で8個、パーツ点数で27個と組み入れるスーパーボールが多く、単位格子への組み入れがやや複雑になる。

そこで、アクリル板を1枚増やし天板として用いた。天板には、最上段に入るナトリウムイオンと塩化物イオンを接着し、組み入れを簡素化した(図8)。

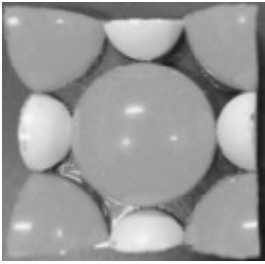


図8 天板に接着されたイオン

塩化ナトリウム型イオン結晶モデルの製作コストは、アクリル板とスーパーボールを合わせて205円/個であった(材料費のみ)。完成したモデルを図9に示す。

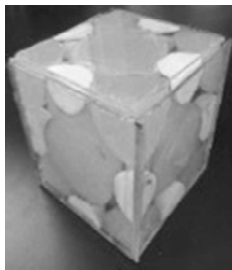


図9 塩化ナトリウム型イオン結晶モデル

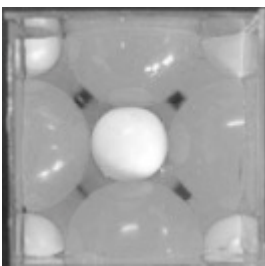


図10 天板を取り外した状態

5. イオン結晶モデルのまとめ

製作したイオン結晶モデルの有用性について検討した。

(a) 単位格子中の原子数について

塩化セシウム型イオン結晶モデルは、すべてのイオンを単位格子から取りだすことができる。取りだした球を組み立てることにより、容易に単位格子中の原子数を理解することができる。塩化ナトリウム型イオン結晶モデルは、ナトリウムイオンと塩化物イオン、そ

れぞれ1個分が天板に接着されているが、数えることに支障はない。また、天板に上面のイオンを貼り付けることで、中心にナトリウムイオンが1個あることを確認しやすくなっており、単位格子中の原子数の理解は接着によって容易になった。

(b) 配位数について

配位数はひとつの陽イオンに隣接する陰イオン数、もしくはひとつの陰イオンに隣接する陽イオン数である。塩化セシウム型イオン結晶モデルは、中心にセシウムイオンがあり、塩化物イオンが8配位していることは明らかである。塩化ナトリウム型イオン結晶モデルは、中心にあるナトリウムイオンに隣接する塩化物イオン数を数えるのがもっとも容易である。天板を外すと、ナトリウムイオンが中心にあり、前後左右4個の塩化物イオンと隣接している(図10)。また、このナトリウムイオンは、天板および床板の中心にある、それぞれ1個の塩化物イオンとも隣接している。合計すると、塩化ナトリウム型イオン結晶モデルにおける配位数は以下の計算により6配位であることが明らかとなる。

$$\text{配位数} = 1 \text{ 個(天板)} + 4 \text{ 個(中層)} + 1 \text{ 個(床板)} = 6$$

以上により、イオン結晶モデルの製作の目的は達成されたことが示された。

6. 共有結合の結晶モデルの製作

3つめのイオン結晶、閃亜鉛鉱型イオン結晶について製作を検討したが、極限半径比0.414未満となると、最も直径の小さい22mmのスーパーボールを亜鉛イオンとして用いても、硫黄イオンの直径は53.1mm以上となる。硫黄イオンのモデル素材として用いることのできるスーパーボールは直径60mmとなり、大きすぎて直線的に切断するのが難しいこと、スーパーボールが124円/個と高価であることから、閃亜鉛鉱型イオン結晶モデルの製作は困難であることが判明した。そこで、閃亜鉛鉱型イオン結晶と類似の結晶構造を持ち、より安価に製作でき、学習効果の期待できる結晶モデルとして、共有結合の結晶であるダイ

ダイヤモンドの結晶構造に注目した。

ダイヤモンドの結晶構造は、閃亜鉛鉱型イオン結晶の亜鉛イオンと硫黄イオンを共に炭素で置き換えたものである。また、ダイヤモンドの結晶構造は、単位格子中の原子数と空間充填率が化学で取り上げられている。以上の理由により、ダイヤモンドの共有結合の結晶モデルを製作した。閃亜鉛鉱型イオン結晶についてはダイヤモンドの結晶モデルの学習からの類推で対応が可能である。ダイヤモンドの結晶構造では、(a)～(c)すべてについて化学で取り上げられているため、製作するモデルは、これらの理解を向上させることを目的とした。

炭素原子として用いるスーパーボールは製品表示直径 38 mm(実測直径 35.8 mm)とし、単位格子の 1 辺の長さを求めた。ダイヤモンドの結晶は、炭素が正四面体構造をとっており、その結合角は 109.5° である。

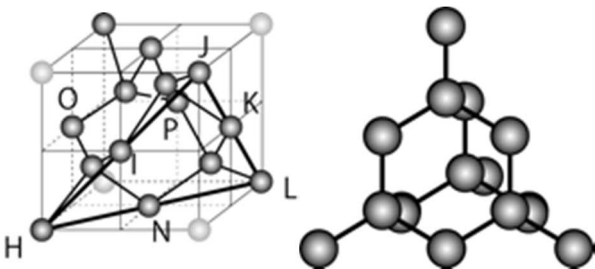


図 11 (左)ダイヤモンドの結晶構造、(右)ダイヤモンドの正四面体構造

図 11 より、単位格子の斜辺 HIJ の長さを求めた。正四面体の頂点 O から HIN 平面に降ろした垂線の長さは、正四面体の公式を用いて計算できる。

$$\text{正四面体の 1 辺の長さ} = \sin \frac{109.5^\circ}{2} \times \{35.8(\text{mm}) \times 2\}$$

$$\text{正四面体の 1 辺の長さ} \approx 58.3(\text{mm})$$

斜辺 HIJ の長さは、正四面体 2 つ分なので、116.6 mm となる。ここで単位格子 1 辺の長さ(c)は、以下のように計算できる。

$$c(\text{mm}) = \frac{116.6(\text{mm})}{\sqrt{2}} \approx 82.4(\text{mm})$$

そこで、1 辺 82 mm を内寸とする単位格子を製作した(84 mm 四方の板を 4 枚、82 mm 四方の板を 1 枚)。ダイヤモンドの結晶モデルの製作コストは、アクリル板とスーパーボールを合わせて 345 円/個であった(材料費のみ)。

モデルの製作では図 11 左の単位格子中の淡色で示されている 4 つの炭素原子が問題となる。これらの原子は、単位格子の正四面体構造とは異なる正四面体に属する炭素原子であり、単位格子中に結合を持たない。そのため、これら 4 つの原子は単位格子への組み入れを簡素化するために、単位格子に両面テープで固定した(図 12)。

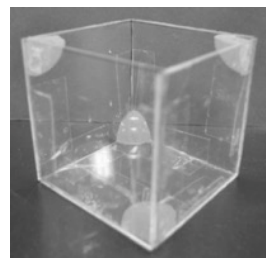


図 12 両面テープで固定したスーパーボール

また、ダイヤモンドの共有結合の結晶は隙間が大きく、球を固定せずに組み入れることができない。また、これら図 11 左の濃色で示されている炭素原子同士は共有結合で結合している。そこで、モデルでは、スーパーボール同士を竹串で固定して、共有結合を再現した。完成したモデルを図 13 に示す。

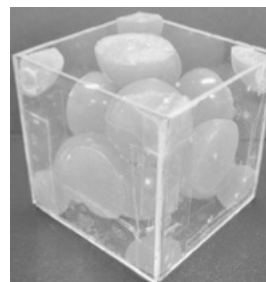


図 13 共有結合の結晶モデル(ダイヤモンド)

ダイヤモンドの共有結合の結晶は、高等学校化学(東京書籍)で密度を求め、最後に空間充填率が34%であると示されている。そこで、製作したモデルを用いて、空間充填率(P.E.)を以下の手法で実験的に測定した(詳細は既報⁵⁾を参照)。

- 1 アクリル板で製作した単位格子の質量を測定。
- 2 単位格子に水を一杯に入れ質量を測定。
- 3 水を拭き取り、単位格子に原子を組み入れて質量を測定
- 4 単位格子に水を一杯入れ質量を測定。

空間充填率を求める計算式は以下の通りである。

$$P.E. (\%) = \left\{ 100 - \frac{(4-3)}{(2-1)} \times 100 \right\}$$

表 5. ダイヤモンドの結晶モデルの空間充填率測定

	空間充填率	相対誤差
平均値(n=3)	35.1%(0.340)	3.2%

3回の測定の平均値から求めた空間充填率は35.1%であり、相対誤差は3.2%であった(表5)。本結果から、作成したモデルは、共有結合の結晶における原子の空間的配置を学習するだけでなく、既報の金属結晶構造モデルと同様に単位格子中の原子の充填率を実験的に決定できることが明らかとなった。

7. 共有結合の結晶モデルまとめ

(a)単位格子中の原子数について

図12のような二次元の図では、どのように表記しようとも単位格子に含まれている原子数の理解は困難である。それは、ダイヤモンドの共有結合の結晶は、単位格子中の原子数は、頂点に1/8球が8個、面に1/2球が6個、内部に1球が4個の合計8個であり、塩化ナトリウム型イオン結晶モデルと比較しても極めて複雑な構造をしているためである。しかしながら、モデル(図14)を目視して考えることで、原子の立体的配置の理解が向上することが期待される。

(b)配位数について

ダイヤモンドは炭素原子同士が共有結合で結ばれて

いる。つまり、原子間距離は化学結合部位が最も短く、それ以外の部分とは遠い。そこで、図11右のような正四面体構造を想像することができれば、配位数の理解は容易である。モデルは正四面体構造が単位格子の斜めの軸に沿っていることが明白であり、そこから4配位であることが容易に理解できる。

(c)空間充填率について

空間充填率について、高等学校化学では8配位の体心立方格子が空間充填率68%であり、ダイヤモンドの結晶は4配位であるため、その半分の34%であるとだけ記載されている。これは数値を暗記するだけの学習であり、生徒に結晶構造の意味を伝えることができない。しかしながら、結晶モデルを利用することでダイヤモンドの結晶は、極めて空間が多く空間充填率が目視で低いことが確認でき、また良好な精度で実験的に決定できることを明らかにした。

8. まとめ

座学に偏りがちで、化学を暗記科目であると誤解させる結晶構造について、低コストで、生徒が自作可能なモデル教材の開発に成功した。これら教材はイオンや原子を取りだして組み入れることが可能であり、作業を通して、大学受験で出題される単位格子中の原子数や配位数に実感を持った理解を得ることができる。また、共有結合の結晶モデルについては、水と電子天秤を使った簡単な実験で空間充填率を相対誤差3.2%で決定できることを明らかにした。配位数4のダイヤモンドの結晶構造の空間充填率は、配位数8の体心立方格子の空間充填率のちょうど半分となることが、実験を通して実感できるだろう。

今後は生徒を対象とした実践を通して、モデルの有用性について検証を行っていく予定である。

引用文献

- 1) 新しい理科、東京書籍
- 2) 新しい化学、東京書籍
- 3) 化学基礎、東京書籍
- 4) 化学、東京書籍
- 5) A. Ohashi, "Using Latex Balls and Acrylic Resin

Plates To Investigate the Stacking Arrangement
and Packing Efficiency of Metal Crystals”, J. Chem.
Edu., 92/3, 512–516, 2015.